

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002083

International filing date: 10 February 2005 (10.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-036695  
Filing date: 13 February 2004 (13.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

02.03.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 2月13日

出願番号  
Application Number: 特願2004-036695

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

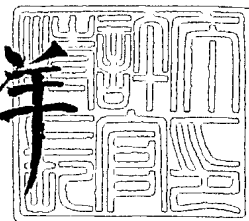
JP2004-036695

出願人  
Applicant(s): 三井化学株式会社

2005年 4月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P0002966  
【提出日】 平成16年 2月13日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08G 69/10  
C08G 73/10

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
【氏名】 木塚尚史

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
【氏名】 久保山久春

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
【氏名】 奥村邦雄

【発明者】  
【住所又は居所】 福島県二本松市赤井沢 3 5 - 3 中外化成株式会社内  
【氏名】 加藤敏雄

【特許出願人】  
【識別番号】 000005887  
【氏名又は名称】 三井化学株式会社  
【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 005278  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

アスパラギン酸又はその塩をポリアミン及びプロトン酸の存在下に有機溶媒中で脱水縮合するこはく酸イミド重合体の製造方法。

**【請求項 2】**

前記有機溶媒が非プロトン性極性有機溶媒を含有する溶媒である請求項 1 記載のこはく酸イミド重合体の製造方法。

**【請求項 3】**

アスパラギン酸に対して 0.05～10mol% のポリアミンを用いる請求項 1 または 2 記載のこはく酸イミド重合体の製造方法

**【請求項 4】**

前記プロトン酸が塩酸である請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のこはく酸イミド重合体の製造方法。

**【請求項 5】**

前記ポリアミンがリジンまたはオルニチンである請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のこはく酸イミド重合体の製造方法。

**【書類名】明細書****【発明の名称】**こはく酸イミド重合体の製造方法**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ポリアスパラギン酸系樹脂等の中間体として有用なこはく酸イミド重合体の製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

こはく酸イミド重合体は、化粧品、香粧品基材等として用いられるポリアスパラギン酸の中間体として有用な化合物である。こはく酸イミド単位はアミン化合物等と容易に反応することができるため、こはく酸イミド単位を有する化合物を中間体として、さまざまなグラフト基を有するポリアスパラギン酸を合成することができる。化粧品、香粧品の原料として使用するポリアスパラギン酸としては、高い増粘性や優れた皮膜形成能等が得られる点で高分子量のものが好ましく、その中間体であるこはく酸イミド重合体としても高分子量のものが望まれている。

**【0003】**

こはく酸イミド重合体の製造方法としては、たとえば、アスパラギン酸を縮合りん酸の存在下に重合させる方法（特許文献1）、アスパラギン酸を有機溶媒中で塩酸の存在下に重合させる方法（特許文献2）が知られている。しかし、これらの方法により重量平均分子量10万を超えるこはく酸イミド重合体を得るためには長い重合時間が必要であり、重量平均分子量20万を超えるものを得ることは容易でない。

**【0004】**

高分子量のこはく酸イミド重合体を得る方法としては、こはく酸イミド重合体に他のモノマーを共重合させる方法があり、たとえば、アスパラギン酸とリジンを混合して加熱する方法（特許文献3）、こはく酸イミド重合体をDMF溶媒中でヘキサメチレンジアミンで架橋する方法（特許文献4）があげられる。しかし、これらの方法で得られたこはく酸イミド重合体はゲル状であり溶媒中に均一に溶解することができない。

**【0005】**

一方、化粧品、香粧品原料としては溶媒に均一に溶解可能なポリアスパラギン酸誘導体が好ましく、溶媒に均一に溶解できる高分子量のこはく酸イミド重合体の合成法が望まれていた。

【特許文献1】特開平8-176297

【特許文献2】特開2000-169577

【特許文献3】US5, 284, 936

【特許文献4】特開平7-224163

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明の目的は、溶媒に均一に溶解することができる高分子量のこはく酸イミド重合体の工業的に有利な製造方法を提供することである。

**【課題を解決するための手段】****【0007】**

本発明は、アスパラギン酸又はその塩をポリアミン及びプロトン酸の存在下に有機溶媒中で脱水縮合するこはく酸イミド重合体の製造方法である。

**【発明の効果】****【0008】**

本発明のこはく酸イミド重合体の製造方法により、従来の方法と比較して重合反応の反応時間を短縮することができ、化粧品・香粧品の原料に適した高分子量のこはく酸イミド重合体を、工業的に有利な方法で製造することができる。

**【発明を実施するための最良の形態】**

## 【0009】

以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

## 〔1〕 アスパラギン酸

本発明で使用するアスパラギン酸は特に限定されず、L体、D体、D体とL体の混合物のいずれであってもよく、また、アスパラギン酸が塩である場合の塩の種類も限定されず、塩酸塩、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩等を使用することができる。

## 〔2〕 ポリアミン

本発明で使用するポリアミンは、分子内に複数のアミノ基を有する化合物であれば特に限定されない。好ましくは、分子内にアミノ基を二つ有する化合物である。ポリアミンの具体例としては、たとえば、リジン、オルニチン、1,6-ヘキサレンジアミン、1,4-ブタンジアミンなどがあげられるが、安全性の面からリジン、オルニチンが好ましい。

## 【0010】

ポリアミンの使用量は、高分子量の重合体を得られること、反応において重合体の粘度の急激な上昇を抑制しゲル化を防止できること等の点から、アスパラギン酸に対して0.05～10mol%のポリアミンを用いることが好ましく、0.1～2mol%のポリアミンを使用することがさらに好ましい。

## 【0011】

ポリアミンの添加の時期は、アスパラギン酸またはその塩の重合反応中にポリアミンが存在していれば特に限定されない。リジン、オルニチン等の有機溶媒に対する溶解性の低いポリアミンを使用する場合は、原料中に含まれる水または脱水反応で生成する水の存在により該ポリアミンの溶解性を高く維持し、反応速度を大きくすることができる点で、重合開始前または重合反応の初期段階で投入することが好ましい。

## 〔3〕 プロトン酸

本発明で触媒として使用するプロトン酸は特に限定されず、たとえば塩酸、リン酸、メタンスルホン酸などがあげられる。酸性の強さ、および揮発しやすさの点から塩酸が特に好ましい。

## 〔4〕 有機溶媒

本発明で使用する有機溶媒は特に限定されないが、こはく酸イミド重合体を溶解する溶媒と、原料中に存在した水および反応により生成した水を系外に除去する機能を有する脱水用溶媒の混合溶媒であることが好ましい。

## 【0012】

こはく酸イミド重合体を溶解することができる溶媒としては、非プロトン性極性有機溶媒が好ましく、常温付近における比誘電率が15以上の非プロトン性極性有機溶媒がより好ましい。非プロトン性極性有機溶媒としては、たとえばN-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルスルホン等の非プロトン性極性溶媒があげられる。こはく酸イミド重合体の溶解度、酸触媒存在下高温での安定性の面からスルホランが好ましい。

## 【0013】

脱水用溶媒は水と共沸する溶媒であれば特に限定されず、たとえばペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、シクロヘキサノン、2-ペンタノン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンがあげられる。

## 〔5〕 製造装置

本発明の重合体の製造方法は、連続式操作、回分式操作のいずれで実施してもよい。

## 〔6〕 重合濃度

重合反応におけるこはく酸イミド重合体の濃度は特に限定されないが、重合速度、こはく酸イミド重合体の溶解性の点から5～80質量%が好ましい。

## 〔7〕 重合温度

重合反応における重合温度は特に制限されないが、アスパラギン酸、ポリアミン、生成物であるこはく酸イミド重合体、有機溶媒等の分解反応を抑制することができ、反応速度

が大きい点で、好ましくは100℃～230℃、より好ましくは140℃～210℃、さらに好ましくは160℃～180℃である。

#### 【0014】

##### 〔8〕 反応方法

本発明のこはく酸イミド重合体の製造方法においては、主に脱水縮合反応によりこはく酸イミド重合体の分子量が増大する。したがって、重合を速やかに進行させるために、原料中に含まれていた水および反応で生成した水を除去しながら反応を行うことが好ましい。水を反応系外に留去させる方法は特に限定されないが、脱水用溶媒と水との共沸による留去が好ましい。水との共沸による留去をおこなう場合は、重合系から発生した混合気体を冷却して凝縮し、脱水や分液等により水分量を少なくしてから脱水用溶媒を重合系に戻してもよい。

##### 〔9〕 重合体の単離

本発明においては、反応後のこはく酸イミド重合体は有機溶媒との混合物となっているが、該混合物からこはく酸イミド重合体を単離する方法は特に限定されず、濃縮、再沈殿などの方法により単離することができる。たとえば反応後の混合物を、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、アセトニトリル、水、またはこれらを組み合わせた混合溶媒中に導入し、析出した沈殿物をデカンテーション、ろ過等にて分離した後、さらに溶媒で洗浄し乾燥することにより、こはく酸イミド重合体を得ることができる。

#### 【0015】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、これらに限定されるものではない。なお、重合体の重合平均分子量 (Mw) はポリスチレンを標準としてGPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) にて測定した。

##### 〔GPC分析条件〕

カラム：ShodexKD806M+KD-G

展開溶媒：N,N-ジメチルホルムアミド (0.01M LiBr)

カラム温度：45℃

流速：0.7ml/min

検出：RI

サンプル濃度：0.25wt%

サンプル量：100 $\mu$ l

また、反応系内からの水の除去は、重合系から発生した混合気体を冷却管にて凝縮し、水相を分液により除去した後、有機相のみを反応混合物にもどすことによりおこなった。

##### 【実施例1】

#### 【0016】

攪拌装置を備えた容器にL-アスパラギン酸66.6g、L-リジン0.73g、スルホラン133.2g、キシレン46g、35%塩酸26gを装入した後、窒素気流下に160～170℃で10時間、共沸により脱水しながら重合を行った。反応後、133gのN,N-ジメチルホルムアミドを装入して希釈し、メタノール1500ml中へ放出して析出させた。スラリー状の生成物を吸引ろ過し、回収した沈殿物を終夜、熱風乾燥機にて乾燥した。得られた重合体はN,N-ジメチルホルムアミド中に均一に溶解し、重量平均分子量は513000であった。

##### 【実施例2】

#### 【0017】

攪拌装置を備えた容器にL-アスパラギン酸66.6g、L-オルニチン0.93g、スルホラン133.2g、キシレン46g、35%塩酸26gを装入した後、窒素気流下に160～170℃で10時間、共沸により脱水しながら重合を行った。反応後、133gのN,N-ジメチルホルムアミドを装入して希釈し、メタノール1500ml中へ放出して析出させた。スラリー状の生成物を吸引ろ過し、回収した沈殿物を終夜、熱風乾燥機にて乾燥した。得られた重合体はN,N-ジメチルホルムアミド中に均一に溶解し、重量平均分子量は279000であった。

##### 【実施例3】

## 【0018】

攪拌装置を備えた容器にL-アスパラギン酸66.6g、1,6-ヘキサンジアミン0.66g、スルホラン133.2g、キシレン46g、35%塩酸26gを装入した後、窒素気流下に160~170℃で10時間、共沸により脱水しながら重合を行った。反応後、133gのN,N-ジメチルホルムアミドを装入して希釈し、メタノール1500ml中へ放出して析出させた。スラリー状の生成物を吸引ろ過し、回収した沈殿物を終夜、熱風乾燥機にて乾燥した。得られた重合体はN,N-ジメチルホルムアミド中に均一に溶解し、重量平均分子量は411000であった。

## 【実施例4】

## 【0019】

攪拌装置を備えた容器にL-アスパラギン酸66.6g、L-リジン0.73g、スルホラン133.2g、キシレン46g、85%りん酸19.2g、水19.6gを装入した後、窒素気流下に160~170℃で10時間、共沸により脱水しながら重合を行った。反応後、133gのN,N-ジメチルホルムアミドを装入して希釈し、メタノール1500ml中へ放出して析出させた。スラリー状の生成物を吸引ろ過し、回収した沈殿物を終夜、熱風乾燥機にて乾燥した。得られた重合体はN,N-ジメチルホルムアミド中に均一に溶解し、重量平均分子量は128000であった。

## 【0020】

## (比較例1)

攪拌装置を備えた容器にL-アスパラギン酸66.6g、スルホラン133.2g、キシレン46g、35%塩酸26gを装入した後、窒素気流下に160~170℃で10時間、共沸により脱水しながら重合を行った。反応後133gのN,N-ジメチルホルムアミドを装入して希釈し、メタノール1500ml中へ放出して析出させた。スラリー状の生成物を吸引ろ過し、回収した沈殿物を終夜、熱風乾燥機にて乾燥した。重量平均分子量は71000であった。

## 【0021】

## (比較例2)

攪拌装置を備えた容器にL-アスパラギン酸66.6g、L-リジン0.73g、スルホラン133.2g、キシレン46g、チタニル(IV)アセチルアセトナート16.4gを装入した後、窒素気流下に160~170℃で10時間、共沸により脱水しながら重合を行った。反応後133gのN,N-ジメチルホルムアミドを装入して希釈し、メタノール1500ml中へ放出して析出させた。スラリー状の生成物を吸引ろ過し、回収した沈殿物を終夜、熱風乾燥機にて乾燥した。重量平均分子量は10000であった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0022】

本発明の方法は、化粧品、香粧品用途に用いられるポリアスパラギン酸の原料として有用なこはく酸イミド重合体の製造に利用することができる。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 高分子量のこはく酸イミド重合体を、工業的に有利な方法で製造する方法を提供すること。

【解決手段】 アスパラギン酸又はその塩を、ポリアミン及びプロトン酸の存在下に有機溶媒中で脱水縮合することにより、こはく酸イミド重合体を製造する。ポリアミンとして、リジン、オルニチン等の有機溶媒に対する溶解性の低い化合物を使用する場合は、重合反応の開始前または反応の初期の段階で該ポリアミンを添加することにより、原料中に含まれる水または脱水反応で生成する水が該ポリアミンの良溶媒となり、重合の反応速度を大きくすることができる。

特願 2 0 0 4 - 0 3 6 6 9 5

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 8 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号

氏 名

三井化学株式会社